

05.3

## К вопросу о фазовых превращениях биосовместимого $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

© Н.А. Захаров

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

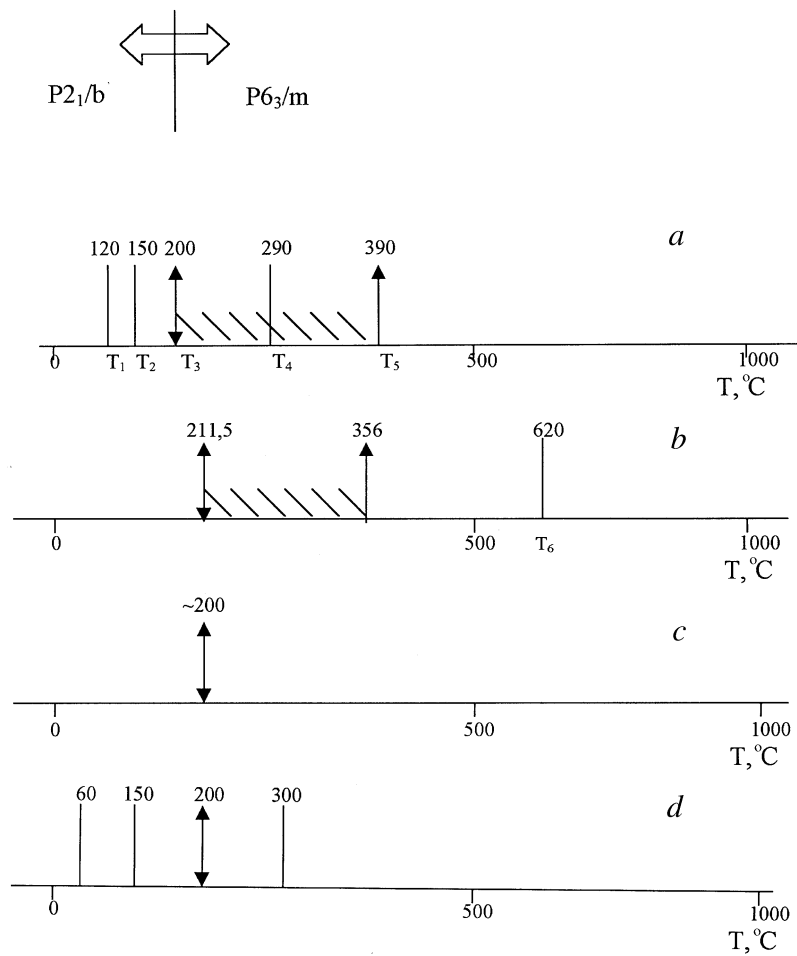
*Поступило в Редакцию 24 апреля 2001 г.**В окончательной редакции 30 июля 2001 г.*

Для целей практического использования при синтезе и обработке биосовместимого  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) на основании данных физических и химических исследований проведен анализ влияния стерических факторов, дефектов кристаллической структуры и состава ГА на его фазовые превращения в ходе термических воздействий.

Изучение гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА), сходного по составу с неорганической компонентой зубной и костной тканей животных и человека [1], выдвигает ряд задач фундаментального и прикладного характера. Одной из наиболее актуальных практических задач является разработка эффективных подходов для управления свойствами искусственных имплантатов в ходе синтеза ГА и его термической обработки.

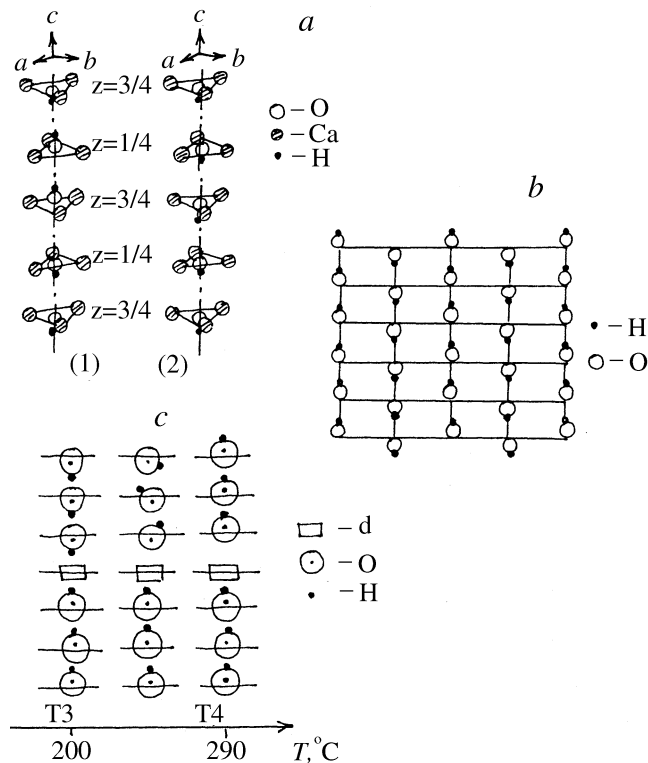
Учитывая лабильность кристаллической структуры неорганических веществ в области их фазовых превращений, значительный интерес для воздействия на физико-химические характеристики ГА представляет анализ его структурных переходов. Использование сведений об особых температурных точках ГА, соответствующих его структурным переходам, будет способствовать решению ряда задач получения материалов с заданными свойствами и оптимизации процесса получения имплантатов на основе ГА.

В настоящем сообщении проведено обобщение результатов исследования фазовых превращений ГА с использованием термостимулированной экзoeлектронной эмиссии (ТСЭЭ) [2], термостимулированных токов деполяризации (ТСТ) [3–5], тепловых [6], рентгеновских [7], диэлектрических [8], оптических [9] измерений, химического и термического анализа [7], ориентированное для прикладного использования в практике получения и исследования имплантатов на основе ГА.



**Рис. 1.** Особые температурные точки ГА в соответствии с данными исследования: *a* — ТСЭЭ [2]; *b* — ТСТ [3–5]; *c* — тепловых [6] и рентгеновских [7] характеристик; *d* — диэлектрических характеристик [8].

Интерпретация результатов изучения ГА с использованием перечисленных методик (рис. 1) представляется возможной с учетом состава и стерических факторов, определяющих характер и особенности его



**Рис. 2.** *a*) Ориентация  $\text{OH}^-$ -групп в Са-каналах ГА до (1) и после (2) структурного перехода моноклинная — гексагональная фаза при  $T_3 = 200^\circ\text{C}$ . *b*) Взаимная ориентация  $\text{OH}^-$ -групп в смежных Са-каналах ГА в гексагональной фазе. *c*) Схема влияния дефекта структуры ГА на ориентацию  $\text{OH}^-$ -групп в Са-каналах при возникновении однородной ориентации диполей  $\text{OH}^-$  в канале ( $T_4$ ) и последовательность смещения дипольных групп (буквой  $d$  обозначены дефекты).

кристаллической структуры. Кристаллическая структура ГА характеризуется наличием в ней Са-каналов с расположенными перпендикулярно Са-треугольникам дипольных  $\text{OH}^-$ -групп [1] (рис. 2, *a*). Структурный переход из моноклинной ( $P2_1/b$ ) в гексагональную ( $P6_3/m$ ) фазу при

$T_3$  в области  $200^\circ\text{C}$  (рис. 1) связывают [1,2,5] с переориентацией дипольных  $\text{OH}^-$ -групп в каналах из  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов. Влияние дефектности структуры ГА или наличие посторонней фазы, затрудняя процессы переориентации  $\text{OH}^-$ -диполей, приводит, как это и было отмечено в качестве предположения [5], к росту  $T_3$ .

Близкими по значениям оказываются температуры аномалий в области  $T_5$ , фиксируемые методами ТСЭЭ ( $390^\circ\text{C}$ ) [2] и ТСТ ( $356^\circ\text{C}$ ) [5], соответствующие структурному переходу, связанному с установлением противоположной ориентации поляризации в смежных Са-каналах ГА [1] (рис. 2, b). Несовпадение полученной методом ТСЭЭ  $T_5 = 390^\circ\text{C}$  с указанной в [5] ( $356^\circ\text{C}$ ), по-видимому, может быть объяснено отличием состава и дефектности исследованных образцов и возможными методическими погрешностями.

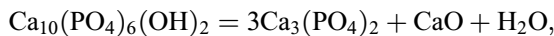
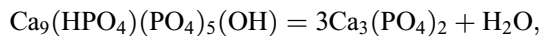
Из общей систематики особых температурных точек при структурных переходах, отмеченных в апатитах составов  $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ;  $\text{X} = \text{PO}_4^{3-}, \text{As}_4^{3-}$ ;  $\text{Y} = \text{OH}^-, \text{Cl}^-$ ) и, в частности, ГА [2–6], выпадает тестируемый методом ТСЭЭ пик при  $T_4$  в области  $290^\circ\text{C}$ , лежащий в интервале между двумя последовательными структурными переходами ГА при  $T_3$  и  $T_5$ . Опираясь на очевидность дефектности ГА, для объяснения этого факта в качестве рабочей гипотезы можно высказать следующее предположение.

Пик ТСЭЭ в области  $290^\circ\text{C}$  может быть связан с существованием промежуточного структурного перехода, вызванного наличием дефектов в исследованных образцах ГА, препятствующих полной ориентации  $\text{OH}^-$ -групп во всем Са-канале. В этом случае естественно предположить, что структурному переходу при  $T_3$  в районе  $200^\circ\text{C}$  отвечает лишь частичная ориентация  $\text{OH}^-$ -диполей в каналах, заканчивающаяся на дефектах структуры (рис. 2, c). Преодолевая потенциальный барьер, связанный с наличием дефектов в кристаллической структуре ГА, диполи полностью ориентируются в одном направлении только при температурах порядка  $T_4$ , лежащих в области  $290^\circ\text{C}$ . Помимо поворота  $\text{OH}^-$ -групп на  $180^\circ\text{C}$  относительно их первоначальной позиции в области такого структурного перехода имеет место смещение центра  $\text{OH}^-$ -групп относительно плоскости Са-треугольника, происходящее скачком при температуре  $T_4$ . Характер этого перехода предполагает также влияние на значение  $T_4$  не только степени дефектности образцов ГА, но и условий проведения эксперимента (например, влияние скорости нагревания, сказывающееся на характере распределения дефектов).

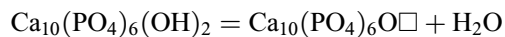
Следует отметить, что возникновение пика ТСЭЭ при  $T_4$  может определяться не только позиционным упорядочением структурных единиц ГА. Возможно также предположение о возбуждении эмиссии в результате поверхностной рекомбинации активных частиц (ионы, радикалы) в адсорбированном слое дефектной поверхности ГА [10–12]. Для окончательного вывода по этому вопросу требуются дополнительные исследования (например, изучение степени снижения интенсивности пиков ТСЭЭ после термовакuumной обработки образцов ГА).

Вне пределов температурного диапазона исследований методом ТСЭЭ [2] находится одна из найденных с использованием метода ТСТ [3–5] особых точек апатитов. Для апатитов составов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Sr}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{CO}_3$  значения температур  $T_6$  (рис. 1) таких точек соответственно равны 620, 725, 644, 573°С. Допущение рассмотренной выше связи структурной перестройки ГА с его термостимулированными процессами (ТСЭЭ, ТСТ) позволяет предположить существование сходного для всех перечисленных апатитов высокотемпературного перехода, температура которого превышает  $T_5$  (в соответствии с обозначениями рис. 1). Такой структурный переход может сопровождаться утратой в области температур, превышающих  $T_6$ , установившейся упорядоченности расположения  $\text{OH}^-$ -диполей в Са-каналах и взаимной ориентации поляризации в смежных каналах. Аналогичная ситуация имеет место, например, у ряда водородсодержащих сегнетоэлектриков типа порядок–беспорядок [13,14].

Особенностями химического состава ГА определяется возможность протекания в ходе его термической обработки топохимических реакций, приводящих к изменению химического состава самого объекта исследований [8]. Нагревание ГА стехиометрического состава выше 500°С сопровождается образованием дефектного ГА  $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$  в массе основного продукта, разложением дефектного ГА и собственно ГА в соответствии с реакциями [15,16]



образованием в процессе разложения ГА оксоapatита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$  и вакансий [15]



( $\square$  — вакансия).

Возникновение дефектов такого рода позволяет полагать [17,18], что аномалии ТСЭЭ и диэлектрических характеристик в области температур  $T_1$  и  $T_2$  (120 и 150°C), а также при 60°C, могут быть обусловлены как адсорбцией дефектной структурой ГА воды, кислорода воздуха, радикалов  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^-$ , так и участием в процессах эмиссии и ориентации в переменном электрическом поле структурированной воды и воды, образующейся в результате термического разложения ГА. Смещения аномалий диэлектрических характеристик ГА при подобных процессах в область более высоких температур с ростом частоты измерительного поля [8] свидетельствует о правдоподобности такого предположения.

Проведенное сопоставление фазовых превращений биосовместимого ГА и соответствующих им физических эффектов представляет интерес для технических приложений, включая, прежде всего, задачи выбора оптимальных вариантов обработки ГА при его синтезе и технических переделах.

## Список литературы

- [1] Смолеговский А.М. История кристаллохимии фосфатов. М.: Наука, 1986. С. 47–98.
- [2] Орловский В.П., Захаров Н.А., Клюев В.А. и др. // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 8. С. 1100–1105.
- [3] Hitmi N., Lacabanne C., Young R.A. // J. Phys. Chem. Sol. 1984. V. 45. N 6. P. 701–708.
- [4] Hitmi N., Lacabanne C., Bonel Q. et al. // J. Phys. Chem. Sol. 1986. V. 47. N 5. P. 507–515.
- [5] Hitmi N., Lacabanne C., Young R.A. // J. Phys. Chem. Sol. 1986. V. 47. N 6. P. 533–547.
- [6] Шарпатая Г.Л., Федосеев А.Д., Богачева В.В. и др. // ЖНХ. 1995. Т. 40. № 4. С. 612–615.
- [7] Suda H., Yashima M., Kakihana M. et al. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 6752–6754.
- [8] Орловский В.П., Захаров Н.А., Иванов А.А. // Неорган. материалы. 1996. С. 736–739.
- [9] Van Rees N.B., Mengeot M., Kostiner E. // Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. P. 1307–1310.
- [10] Крылова И.В. Химическая электроника (электронные и ионные явления, сопровождающие физико-химические превращения на поверхности твердых тел). М.: Изд-во МГУ, 1993. 168 с.

- [11] Крылова И.В. // Успехи химии. 1976. Т. 40. № 12. С. 2138–2167.
- [12] Миңц Р.И., Мильман И.И., Крюк В.И. // УФН. 1976. Т. 119. № 4. С. 749–766.
- [13] Блиңц Р., Жеки Б. Сегнетоэлектрики и акти сегнетоэлектрики. Динамики решетки. М.: Мир, 1976. 399 с.
- [14] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- [15] Zhan J., Zhang X., Chen J. et al. // J. Mater. Sci.: Materials in Medicine. 1993. V. 4. P. 83–85.
- [16] Driessens E.C.M. Bioceramics of Calcium Phosphate /Ed. K. de Groot Boef Raton. FL: CRC Press. Inc., 1983. 275 p.
- [17] Крылова И.В. // Тематический сборник "Активная поверхность твердых тел". М.: Изд-во АН СССР, 1976. С. 22–34.
- [18] Konyshkina N.I., Krylova I.V. // Proc. of the 4<sup>th</sup> int. Symp. on Exoelectrion Emission and Dosimetry. Liblice, 1973. P. 154–158.